

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Главный редактор П. Г. РОМАНКОВ

Зам. главного редактора М. М. КОТОН

Ответственный секретарь Л. К. СИМОНОВА

ТОМ LII



ЛЕНИНГРАД
«Н А У К А»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1979

шлены из окиси бериллия, электроды — из никеля, защищенного окисной пленкой [6]. Постоянная ячейка определялась по расплавленному KNO_3 до и после опыта и составляла $57.2 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$. Регистрация температур начала кристаллизации осуществлялась при снятии кривых нагревания с помощью потенциометра РСН-4.

Полученные экспериментальные данные об удельной электропроводности κ обрабатывались методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ «Электроника-70» по уравнению

$$\kappa = a + bt + ct^2 \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}.$$

Значения коэффициентов этого уравнения приведены в таблице. В качестве показателя точности использовались стандартное отклонение и процент точности [5]. Значения стандартного отклонения выражены в тех же единицах, что и удельная электропроводность.

Концентрационная зависимость удельной электропроводности для изученных расплавов при температуре 350° изображена на рисунке. Там же для сравнения приведены литературные данные [7]. Величина удельной электропроводности уменьшается с ростом содержания иодида натрия.

Система $\text{NaOH}-\text{NaI}$ относится к числу эвтектических. Полученные нами температуры начала кристаллизации удовлетворительно согласуются с данными, приводимыми в справочнике Воскресенской [8].

Л и т е р а т у р а

[1] С. Касивара. Яп. пат. 25206 (1972). — [2] А. И. Демидов, А. Г. Морачевский. Авт. свид. № 485515 (1975). — [3] А. И. Демидов, А. Г. Морачевский, Е. В. Байрачный, С. Б. Ежов, М. Б. Шапот. Авт. свид. № 555468 (1977). — [4] С. Иоседзава. Яп. пат. 6106 (1962). — [5] Справочник по расплавленным солям. Изд. «Химия», Л., т. 1 (1971). — [6] Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, О. А. Омельченко, В. Г. Будник, ЖПХ, *XLI*, 741 (1968). — [7] S. Okada, S. Yoshizawa, N. Watabe, J. Chem. Soc. Japan, Chem. Sect., 60, 6 (1957). — [8] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Под ред. Н. К. Воскресенской. Изд. АН СССР, М.—Л., т. I (1961).

Поступило в Редакцию
7 июня 1978 г.

№ 5, 1979 г.

УДК 546.47: 621.357.1

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧЕРНОГО НИКЕЛЯ

Е. В. Кузнецова, В. В. Кузнецов, Л. В. Заякина

Пермский государственный университет им. А. М. Горького

В оптической промышленности, а также для декоративных целей нередко получают осадки черного никеля [1-4]. Электроосаждение проводят из кислого никелевого электролита, содержащего соли цинка. В процессе электролиза на катоде совместно с металлическим никелем осаждаются сульфиды никеля и цинка, а также гидрат окиси цинка [1].

В настоящей работе осадки черного никеля получены из щелочного электролита, не содержащего солей цинка [5, 6]. Состав электролита (г/л): сернокислый никель — 100, хлористый аммоний — 50, лимоннокислый натрий — 100, гидроокись аммония до $\text{pH}=8-9$.

Осаждение проводилось на образцы из стали 08КП и никелевой фольги при следующих плотностях тока (А/дм^2): 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0. Соотношение поверхности катода и анода 1 : 1, 1 : 2. Температура во всех опытах поддерживалась $60 \pm 2^\circ$. Получались компактные осадки никеля, причем при плотностях катодного тока до 0.6 А/дм^2 — черные матовые, при более высоких плотностях тока (до 1 А/дм^2) — черные со светлыми полосами, а при плотностях тока от 1 до 3 А/дм^2 — полублестящие и блестящие. Толщина осадков составляла 6—10 мкм. Скорость осаждения (черного никеля) при 1 А/дм^2 составляла 12—15 мкм в 1 ч.

Морфология поверхности таких осадков ранее не исследовалась. Нами изучена морфология поверхности осадков методом угольных реплик на электронном микроскопе ЭМ-7. Поверхность черного никеля образована крупными кристаллическими агрегатами, очень развита и шероховата. Луч света, падающий на шероховатую поверхность, должен в большинстве случаев отразиться несколько раз, прежде чем он выйдет обратно. Так как поверхность осадка очень развита, отражается лишь небольшая часть падающего светового потока, поэтому в результате ослабления лучей при повторных отражениях шероховатая поверхность кажется темной. Поверхность блестящего

никеля представляет собой совокупность мелких и близких по размерам агрегатов кристаллов. При плотности тока 3 А/дм^2 образуются осадки, вероятно, не явно кристаллического типа.

Л и т е р а т у р а

[1] Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян. Технология электрохимических покрытий. Машгиз, М. (1962). — [2] Н. Т. Кудрявцев, В. В. Федуркин. Блестящее никелирование. Росгизместпром, М. (1951). — [3] А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. Методы исследования процессов электроосаждения металлов. Изд. АН СССР, М. (1955). — [4] Л. И. Кадапер. Справочник по гальваностегии. Изд. «Техника», Киев (1976). — [5] L. E. Vaaler, M. Holt, Trans. Elektrochem. Soc., 90, 43 (1946). — [6] Е. М. Соловьев, Б. П. Юрьев, ЖПХ, XLIX, 2521 (1976).

Поступило в Редакцию
22 февраля 1978 г.

№ 5, 1979 г.

УДК 541.13 : 669.65+

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ УДАЛЕНИИ МЕДИ ИЗ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

Т. С. Шалаева, М. З. Угорец, Е. А. Букетов

Применяемый ныне на заводах азрационный способ удаления меди из медеэлектродных шламов в сернокислом растворе является одним из узких мест при переработке этого ценного материала. Уменьшение содержания меди в шламе даже до 3% от исходных 15—25% требует продолжительности 10—12 ч; присутствие меди, как известно, приводит к увеличению потерь золота и серебра в дальнейшем при плавке шлама. Принципиальная возможность ускорения процесса обезмедиживания шламов путем анодного окисления показана Лобановым [1]. Однако и при электрохимической обработке глубина удаления меди должна, по-видимому, зависеть от содержания сульфида меди (I), поскольку из всех представленных в шламе медьсодержащих соединений [2], он обладает наименьшей скоростью гидрохимического [3] или анодного окисления [3] и разлагается при давлении кислорода менее 1 атм. в пределе лишь до ковеллина [4].

Данное исследование посвящено изучению закономерностей электрохимического удаления меди из шламов и выяснению роли сульфида меди (I) в этом процессе. Здесь же ставилась задача избежать выделения арсина, которое наблюдалось ранее [1]: с этой целью опыты проводились в электролизере с диафрагмой.

Э К С П Е Р И М Е Н Т А Л Ь Н А Я Ч А С Т Ь

Электрохимическое удаление меди из шлама с содержанием меди 18.6% изучали в диафрагменном электролизере барабанного типа с катионитовой мембраной МК-40. Параллельно донному свинцовому аноду завешивался медный катод. Исследование проводили по методу математического планирования экспериментов [5] по шестифакторной матрице на пяти уровнях. За независимые факторы приняли температуру (25—65°), продолжительность электролиза (2—6 ч), плотность тока (200—1000 А/м²) и исходную концентрацию серной кислоты (25—125 г/л). Пятый и шестой факторы остались вакантными.

Показатели удаления меди оценивали по переходу меди в раствор, содержанию ее в кеке и выходу кека. Найденные после аппроксимации частные функции представлены на рис. 1, из которого следует, что с увеличением всех переменных степень извлечения меди в раствор растет, но наибольшее влияние оказывает повышение плотности тока. Соответственно увеличению перехода меди в раствор уменьшается ее содержание в кеке.

Как показали анализы растворов на содержание мышьяка, оно в анолите превышает 0.2 г/л, а в катодите составляет менее 0.01 г/л. Качественная реакция на мышьяк по Гутцейту при анализе катодного газа отрицательна. Таким образом, применение мембраны исключает образование на катоде арсина, что облегчает реализацию процесса в заводской технологии.

При анодном удалении меди из шламов переход теллура в раствор составил менее 0.13 г/л, селен в анолите не обнаружен. Содержание золота и серебра в растворе меньше, чем при азрационном способе, и не превышает 0.1 и 0.2 г/л соответственно.

По результатам 25 опытов были определены оптимальные условия анодного удаления меди (температура 65°, плотность тока 1000 А/м², концентрация серной кислоты 100 г/л), при которых за 4 ч электролиза достигается практически полное извлечение меди в раствор — 99.2% (содержание ее в кеке 0.27%). Для сравнения отметим, что

при аэрационном удалении меди из тех же шламов при тех же условиях кислородом воздуха (скорость перемешивания раствора 1000 об/мин, расход газа 60 и 120 л/ч) извлечение меди за 6 ч достигает лишь 51—65%.

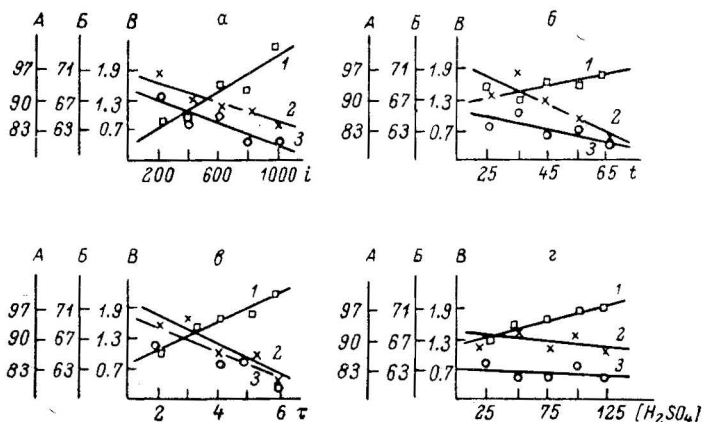


Рис. 1. Частные зависимости извлечения меди из шлама в раствор (1), выхода сухого остатка — кека (2) и абсолютного содержания меди в кеке (3) от плотности тока (а), температуры электролита (б), продолжительности электролиза (в), концентрации серной кислоты (г).

А — извлечение меди (%), В — выход сухого остатка (%), В — абсолютное содержание меди (%), i — плотность тока (А/м²), t — температура (°C), τ — время (ч), $[H_2SO_4]$ — концентрация (г/л).

Предполагая присутствие в шламах сульфида меди (I), образовавшегося при плавке анодов, был подвергнут окислению в растворе H_2SO_4 техническим кислородом сульфид меди (I), полученный термическим методом. При концентрации кислоты 80 г/л, температуре 65°, скорости подачи газа 2 л/мин степень его окисления составила лишь 0.18.*

Приведем также полученные нами данные по анодному поведению суспензии сульфида меди (I). Поляризационные кривые на свинцовом додном аноде сняты в потенциодинамическом режиме с применением потенциостата П-5827 М в ячейке, конструкция которой и методика исследований приведены ранее [6]. Так как свинец, активно растворяясь в первый момент (рис. 2, кривая 1), после поляризации покрывается пленкой двуокиси, дающей уже воспроизводимые кривые с характерной площадкой (рис. 2, кривая 2), поведение сульфида меди (I) изучалось по существу на PbO_2 -анод. Как следует из рис. 2 (кривая 3), дисперсный сульфид меди на PbO_2 -анод окисляется и при потенциалах менее положительных, чем потенциал выделения кислорода (так же, как и на Pt-электрод [4]). На вольт-амперной кривой это отражается волной с максимумом, высота которого есть функция количества сульфида.

Опыты по электрохимическому выщелачиванию меди из дисперсного сульфида меди (I) в диафрагменном электролизере показали, что при оптимальных параметрах (температуре 65°, плотности тока 1200 А/м², продолжительности электролиза 4 ч и концентрации серной кислоты 50 г/л) извлечение меди в раствор составило 49.8%. Согласно рентгенофазовому анализу, в кеке остается ковеллин, что согласуется с литературными данными [4], полученными при поляризации дисперсного халькозина на платиновом электроде.

Таким образом, при электрохимическом удалении меди из шлама несомненно существенно ускоряется окисление содержащихся в нем соединений меди, а основным электродным процессом при растворении сульфида меди (I) является реакция

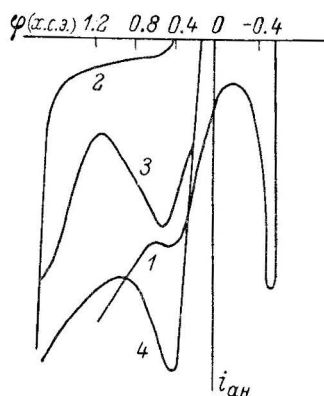
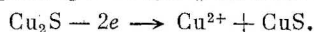


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые.

φ — потенциал (В), i_{aa} — плотность анодного тока (А/м²). Кривая 1 снята на защищенном свинцовом электроде в 1 м. растворе серной кислоты; 2 — повторная кривая, 3 — кривая сульфида меди (I) на свинцовом аноде в 1 м. растворе серной кислоты (навеска 1 мг), 4 — то же, что и кривая 3, но сульфида 3 мг.

* Опыты аэрационного обезжелезивания шлама и окисления сульфида меди (I) выполнены З. Б. Сагидыковой.

К аналогичному выводу приводит электрохимическая обработка в оптимальных условиях смеси, составленной из глубоко удаленной меди из шлама и сульфида меди (I): остаточное содержание меди в кеке соответствовало половине введенного ее количества. Из полученных экспериментальных данных следует, что глубина обезмеживания определяется количеством сульфида меди (I) в исходных шламах; при низком его содержании, как например, в исследованной нами партии шлама, достигается высокая степень удаления меди.

Таким образом, полноту удаления меди, по-видимому, можно предсказать в каждом случае, если известно содержание серы в исходных анодах или определена доля сульфида меди (I) в исследуемом продукте, что, к сожалению, пока затрудняется отсутствием надежной методики количественного определения этого соединения в шламах

Л и т е р а т у р а

- [1] Е. Н. Л о б а н о в. Авт. свид. № 189586 (1962); Бюл. изобр., 24 (1966). — [2] М. З. У г о р е ц, З. Б. С а г и н д ы к о в а, Е. А. Б у к е т о в, К. М. А х м е т о в, Цвет. мет., 6, 8 (1977). — [3] Т. С. Ш а л а е в а, Е. А. Б у к е т о в, Г. В. М а к а р о в. Сб. «Химия и технология серы, селена, теллура». Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата, вып. XXVIII (1978). — [4] D. I. M a s k i n p o p, Hydrometallurgy, 1, 241 (1976). — [5] В. П. М а л ы ш е в. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата (1977). — [6] А. И. К о с т и к о в, М. З. У г о р е ц, А. Б а е ш о в. Сб. «Химия и технология серы, селена, теллура». Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата, вып. XXVIII (1978).

Поступило в Редакцию
17 февраля 1978 г.
